

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-60059

⑬ Int. Cl.⁵

C 03 C 3/087

識別記号

庁内整理番号

6971-4G

⑭ 公告 平成4年(1992)9月25日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 易強化ガラス組成物

⑯ 特 願 昭61-87196

⑰ 公 開 昭62-246839

⑱ 出 願 昭61(1986)4月17日

⑲ 昭62(1987)10月28日

⑳ 発 明 者 荒 谷 真 一 三重県多気郡明和町上村字松本90-101

㉑ 発 明 者 村 本 正 三重県松阪市川井町246

㉒ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地

㉓ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

審 査 官 吉 村 康 男

㉔ 参 考 文 献 特開 昭61-197444 (J P, A)

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 重量百分率で、下記酸化物であり、

SiO₂ 68.0~71.0%

Al₂O₃ 1.6~3.0%

CaO 8.5~11.0%

MgO 2.0~4.0%

Na₂O 12.5~16.0%

K₂O 0.9~3.0%

これら成分の総和が97%以上であつて、かつ

SiO₂+Al₂O₃ 70.0%~73.0%

CaO+MgO 12.0~15.0%

Na₂O+K₂O 13.5~17.0%

の組成成分範囲からなり、しかも10⁹ボイズになる粘性温度が650~685℃ならびに10¹²ボイズになる粘性温度が555~585℃であり、かつ両者の温度差が96~103℃になることを特徴とする易強化ガラス組成物。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、強化しやすいガラス組成物、特にフロート方式で製造され、熱強化することによって強化ガラスを得る際の最適なガラス組成物に関する。

本発明は、自動車・鉄道車輛等の窓ガラスを初め、建築用窓ガラスおよびドアガラス、家具、調

理用機器、電子電気機器等の広い分野で採用され得るものである。

〔従来の技術〕

シートガラスおよびフロートガラスが強化用素板として利用されていたが、最近ではフロートガラスの比重が増しつゝあり、板厚においても薄板化が進みつゝある。しかもフロートガラス特有の表面平滑性、平面性、板厚の均一性等があるので種々分野に使用され、なかでも自動車用窓ガラス等に広く採用され、より強化性のあるガラスが望まれ、種々の強化方法、ガラス組成等が提案されている。

また、シートガラスおよびフロートガラスはSiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂Oを主要成分としてなるソーダライムガラスであり、さらに軟化点温度付近まで昇温し、その後、表面からエアーで急冷することによる熱強化法によつて強化ガラスがつくられている。

例えば、特公昭57-7574号公報にはシートガラスおよびフロートガラスの製造方法が開示され、その組成範囲として重量パーセントでSiO₂ 70~73.3, Na₂O 15.5~19.0, CaO 5.5~7.7, MgO 3.5~4.9, Al₂O₃ 0.1~1.5, Fe₂O₃ 0.03~0.7, K₂O 0~0.5, SO₃ 0.2~0.5であり、SiO₂, Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃およびSO₃

の割合は組成物全体の少なくとも98重量%であり、CaO/MgOの重量比は1.3~1.9の範囲であり、Na₂O/CaOの重量比は2.0~3.2であるフラットガラスシートが記載されている。また、特開昭46-1185号公報には、改良された熱強化処理法が開示され、板ガラスの強化法において、板ガラスを冷却流体との接触によつて変形点以上の温度から低温に冷却することと、最終的には室温まで冷却することと、SiO₂を重量で最低60%、アルカリ土類金属酸化物を重量で最低5%、K₂O+Na₂Oを計5~25%含有し、ガラスの軟化点と変形点との温度差を約177℃以内にすること、あるいは、急冷したガラスを変形点と軟化点との間で加熱した場合の比容積と変化を在来フロートガラスを変形点から軟化点まで加熱した場合に起る変化より大きくすること等が記載され、知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

前述した特公昭57-7574号公報に記載されているガラス成分組成では成形性は良くなるものの熱強化法による易強化性は良好とはならず、その原料価格も高いものとなるものであり、特開昭46-1185号公報に記載されているように、通常フロートガラス成分組成では、軟化点と変形点の温度差が177℃以内にすることは難しく、B₂O₃あるいは/およびTiO₂を選択添加することが不可欠であるものであり、原料価格も高くなり、通常の建築用ガラス板、自動車用窓ガラス等の使用には採用しにくいものとなるものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、従来のかかる欠点に鑑みてなしたものであり、ソーダライムガラスの成分構成であつて、熱膨張係数、ヤング率およびポアソン比を大きい方にかつ熱伝導率を小さい方になるよう特異な成分組成とし、易強化性が上がり、耐候性、成形性も充分に有する易強化ガラス組成物を提供するものである。

すなわち、本発明は重量百分率で、SiO₂ 68.0~71.0%、Al₂O₃ 1.6~3.0%、CaO 8.5~11.0%、MgO 2.0~4.0%、Na₂O 12.5~16.0%、K₂O 0.9~3.0%の酸化物成分からなり、これら成分の総和が97%以上であつて、かつSiO₂+Al₂O₃ 70.0~73.0%、CaO+MgO 12.0~15.0%、Na₂O+K₂O 13.5~17.0%の組成成分範囲からなり、しかも10¹²

ボイズになる粘性温度が650~685℃ならびに10¹²ボイズになる粘性温度が555~585℃であり、かつ両者の温度差が96~103℃となることを特徴とする易強化ガラス組成物を提供するものである。

ここで、SiO₂成分を重量百分率で68.0~71.0%としたのは、68.0%未満では表面にやけ等が発生しやすく耐候性が下がり実用上の問題が生じてくるものであり、71.0%を超えるとその易強化性が下がり、熔融も難しくなるものであり、Al₂O₃成分を重量百分率で1.6~3.0%としたのは、1.6未満では耐候性が下がり表面にやけ等が発生しやすく実用上の問題が生じてくるものであり、3%を超えると失透が生じやすくなり成形温度範囲がせまくなり製造が難しくなるものであり、CaO成分を重量百分率で8.5~11.0%としたのは、8.5%未満では易強化性が下がり、また融剤として不足気味となり熔融温度も高くなりまた流動温度を低くしないので製造しにくくなり、11%を超えると失透しやすくなり、成形作業範囲が狭くなり製造が難しくなるものであり、MgO成分を重量百分率で2.0~4.0%としたのは2.0%未満では熔融温度が上がり操作範囲をせばめるので製造がしにくくなり、4.0%を超えると易強化性が下がるものであり、Na₂O成分を重量百分率で12.5~16.0%としたのは、12.5%未満では易強化性が下がり、成形性が難しくなり、失透も生じやすくなるので操作範囲がせままり製造しにくくなり、16.0%を超えると耐候性が下がり、表面にやけ等が発生しやすくなり実上の問題が生じてくるものであり、コストアップにもつながるものであり、K₂O成分を重量百分率で0.9~3.0%としたのは、0.9%未満では易強化性が下がり、3.0%を超えると耐候性が下がりかつコストも高くなるものである。

また、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂Oの成分の総和を重量百分率で97.0%以上としたのは、例えばFe₂O₃、SO₃などの微量成分としては3%を超えない量に制御するためであり、Fe₂O₃については例えば透明ガラスでは重量百分率で0.1%前後が好ましく、多すぎても少なすぎても色あいがかわつたり、原料の精製等からも影響をうけるものであり、SO₃については例えば重量百分率で0.1~0.4%程度である。なお、TiO₂成分については、不純物として超微量、例えば5~10ppm程度であれば許容することができ、この程

度であれば組成上無視できるものである。さらに、 $\text{SiO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ を重量百分率で70.0~73.0%としたのは、70%未満では耐候性が下がり、73.0%を超えると易強化性が下がり問題が生じるものであり、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ を重量百分率で12.0~15.0%としたのは、 CaO および MgO 成分は熔融温度を下げるために用いられるとともに、12%未満では易強化性が下がり、15%を超えると失透しやすくなり製造上難しくなるものであり、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ を重量百分率で13.5~17.0%としたのは、13.5%未満では易強化性が下がり、失透も生じやすくなって成形において作業温度範囲が狭くなり、製造が難しくなり、17.0%を超えると耐候性が下がり実用上の問題を生じるものであるとともにコスト的にも高くなるものである。

さらに加えて、粘性温度について 10^9 ボイズと 10^{12} ボイズを取り上げたのは、 10^9 ボイズは実用上強化開始温度であり、 10^{12} ボイズは事実上粘性流動が小さくなり強化の終了する温度であると考えてよいものであるためであり、 10^9 ボイズになる粘性温度が650~685℃および 10^{12} ボイズになる粘性温度が555~585℃であり、かつ両者の温度差が96~103℃になるものであり、96℃未満では易強化性は上がるが耐候性、失透性、成形性ならびにコスト等のうち少なくとも1つ以上のいずれかに問題が生じ、103℃を超えると易強化性が小さくなり、所望の易強化ガラスを得ることができないものである。

〔作用〕

前述したとおり、本発明の易強化ガラス組成物すなわち酸化物成分の特定組成範囲を組み合せ、特定の粘度温度をも考慮した組成物とすることによつて、成形性、耐候性、失透性、コストおよび熔融性等を考慮し、製造条件等をほとんど変化させず、例えば従来のフロートガラスのもつ性質に加えて易強化性を向上させることができるものであり、さらに、従来熱強化方法では十分な強化度が得られなかつた薄板ガラス等でも、十分な強化度が得られるようになる等、熱強化度が向上したガラス板が得られるので従来採用しにくいとされた電子電気機器、調理用機器等の分野にもより採用され易いものとなり、自動車、鉄道車輛等の窓ガラス、建築用窓ガラスおよびドアガラスおよび家具用ガラス等にもより確実に安定した高強度の強

化ガラスを提供できるものとなり、さらに本発明は、製造上の生産性等をほぼ不変にして、強化処理の生産性の向上をもたらす、充分耐候性のあるものとなるものである。

5 〔実施例〕

以下本発明の実施例について説明する。

実施例 1~11

ガラスは、特選珪砂（共立窯業製）と1級試薬である Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_3 、 KNO_3 を所期の目標組成になるよう秤量調合し、該調合原料をルツボに入れ、約1450℃に保持した電気炉中で約3時間熔融しガラス化して、さらに均質化および清澄のため、1420℃~1430℃で2時間保持した後、型に流し出しガラスブロックとし、大きさ100mm×100mmで厚み3.5mmのガラス板に切出し、研削研磨し、各試料とした。

この作製した試料について、JISR-3101に基づく湿式分析を行い、表1の各実施例に示す数値を得た。粘性温度についてはペンディングアーム法により粘度曲線を測定し、 10^9 ボイズおよび 10^{12} ボイズの温度を求め、表2の各実施例に示す数値を得た。なお確認の意味で歪点をリリー法で、また軟化点をリトルトン法を用いて測定し、ガラスの軟化点と歪点との温度差は大体200~240℃の範囲にあるものであつた。失透性については、所定の温度で2時間保持してから後急冷し、結晶の有無を顕微鏡で調べ、失透温度が1040℃以下であり、問題ないものであつた。成形性については、ガラスを約700℃でプレスし、その成形精度および離型性等を加味して総合的に判断し、問題がないものであつた。耐候性については、99%RHで50℃の雰囲気温度下に約2ヶ月間さらし、その表面状態を観察したが、問題はないものであつた。

易強化性については、前記の試料を雰囲気温度約730℃の炉内で約3~5分間加熱した後、エア圧1300Aqで通常の風冷強化し、大きさ100mm×100mmで板厚3.5mmの強化ガラス板を得、この板のコーナー部の角端面から30mmの位置で衝撃を与えて破碎し、全面に破碎されたガラス板の中央領域で50mm×50mmの面積当りの破碎数を数えたところ、JISで決められている60~400個内にあり、充分満足できるものであつた。それぞれ表2に示す

とおりである。

比較例 1～9

ガラス板およびその粘性温度、易強化性、失透性、成形性、耐候性等については実施例と同様に

実施し、その結果は実施例と同様に表 1 および表 2 に示すとおりである。

なお、失透については、結晶の初晶はすべてβ-ウオラストナイトであつた。

表

1

	ガラス成分組成〔重量百分率〕						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃ + SO ₃
実施例 1	69.3	2.5	9.0	3.7	13.6	0.9	1.0
2	69.6	2.0	9.5	3.3	13.6	1.0	1.0
3	69.6	1.8	8.8	4.0	13.7	1.1	1.0
4	69.6	2.0	9.2	3.5	13.7	1.0	1.0
5	69.3	1.8	10.0	3.5	13.4	1.0	1.0
6	69.1	2.0	9.0	3.5	13.4	2.0	1.0
7	69.3	1.6	8.5	3.6	15.0	1.0	1.0
8	69.5	1.7	10.3	2.0	12.5	3.0	1.0
9	71.0	1.6	9.5	2.5	13.5	0.9	1.0
10	68.0	3.0	9.4	3.6	13.5	1.5	1.0
11	68.4	1.7	10.0	2.0	16.0	0.9	1.0
比較例 1	72.5	1.5	7.8	3.7	12.4	1.1	1.0
2	68.3	1.7	11.5	3.0	13.5	1.0	1.0
3	71.4	2.2	8.0	3.6	12.8	1.0	1.0
4	70.7	2.5	9.2	3.8	12.0	1.0	1.0
5	67.3	1.7	9.5	3.0	16.5	1.0	1.0
6	70.7	3.3	8.5	4.0	11.0	1.5	1.0
7	66.5	3.0	9.4	1.8	17.0	1.3	1.0
8	66.1	2.1	10.3	3.5	13.5	3.5	1.0
9	71.4	2.6	9.0	2.0	12.0	2.0	1.0

表

2

	粘性温度〔℃〕			易強化性	失透性	成形性	耐候性
	10 ⁹ ボイズ	10 ¹² ボイズ	温度差				
実施例 1	681	579	102	○	○	○	○
2	678	578	100	○	○	○	○
3	675	573	102	○	○	○	○

	粘性温度(°C)			易強化性	失透性	成形性	耐候性
	10 ⁹ ポイズ	10 ¹² ポイズ	温度差				
4	677	576	101	○	○	○	○
5	679	580	99	○	○	○	○
6	671	570	101	○	○	○	○
7	677	577	100	○	○	○	○
8	670	572	98	○	○	○	○
9	677	577	100	○	○	○	○
10	679	579	100	○	○	○	○
11	654	558	96	○	○	○	○
比較例 1	685	579	106	×	○	△	○
2	679	584	95	○	×	○	○
3	685	580	105	×	○	△	○
4	696	592	104	△	×	×	○
5	647	552	95	○	○	○	×
6	705	598	107	×	×	×	○
7	645	550	95	○	○	×	×
8	658	563	95	○	○	△	△
9	687	583	104	△	○	△	○

但し、易強化性：60個以上 ○、59～40個 △、39個以下 ×

失透性：1040℃以下 ○、1041～1050℃ △、1051℃以上 ×

〔発明の効果〕

前述した本発明の実施例と比較例からも明らかなように、本発明によつて、特殊な成分を添加することなくSiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂Oの成分を大部分の成分としたガラス成分組成物として易強化性をもたらすとともに、製造条件をほとんど変更することなく、特にフロートガラ

スを製造上問題を生じるようなことがなく製造し得て、しかも、製造したガラスの耐候性も優れたものとなるものである。

以上のように、本発明は薄板ガラスの熱強化を可能にし、熱強化法による強化ガラスの採用される範囲を拡大することができるという顕著な効果をもたらすものである。